

TiAlN 薄膜的磁过滤脉冲真空弧等离子反应沉积制备的研究*

梁昌林 程国安[†] 郑瑞廷 韩东艳

(北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学核科学与技术学院, 100875, 北京)

摘要 采用磁过滤脉冲真空弧等离子反应沉积技术, 在室温、钛合金和 Si(100) 单晶表面制备了 TiAlN 薄膜. 利用 SEM、XRD、EDS 和 XPS 等对薄膜的微观组织结构及化学组分进行了观察测试分析, 探讨了磁过滤脉冲真空弧等离子反应沉积技术的工艺参数对 TiAlN 薄膜结构的影响.

关键词 TiAlN 薄膜; 梯度过渡层; 钛合金; 组织结构

0 引言

TiN 薄膜具有电阻率低、高硬度、低摩擦系数、耐磨损、耐腐蚀、化学性质稳定和抗氧化等性能. 国内外对 TiN 薄膜的制备和性能开展了广泛的研究, 并已经在集成电路、机械加工、航空航天及航海、纺织机械、生物医学、建筑装饰等领域得到了广泛的应用^[1-4]. 但 TiN 涂层在应用中超过 550 °C 条件下会被氧化形成 TiO₂. 疏松的氧化层进一步促进了氧原子向膜层内部的扩散, 因而使得膜层的抗氧化、抗磨损能力下降并出现膜层的剥落等现象^[5-6]. 这些不足限制了 TiN 涂层的进一步应用. 科研人员纷纷着手开发新型的涂层材料和涂层技术. 当前多元体系硬质涂层和纳米结构复合涂层技术已成为薄膜研究的热点方向. 将难熔过渡金属氮化物、碳化物及硼化物组合形成不同种类的多元复合化合物或固溶体涂层, 如 (Ti, Zr)N、(Ti, Cr)N、(Ti, Al)N、Ti(C, N)、(Ti, Si)N 等, 以满足现代和未来科技及工业对涂层应用的要求^[4-15]. 在各种新型硬质复合涂层中, TiAlN 由于具有优异的综合性能而成为最有希望替代 TiN 和最有应用前途的硬质复合涂层^[6-15]. 在 TiAlN 晶体薄膜中, Al 原子取代 TiN 中的部分 Ti 原子后使晶格发生畸变, 形成更多的晶界和不易滑移的位错, 从而导致涂层硬度的提高. 同时, Al 元素使涂层在高温应用过程中, 表面形成致密的氧化铝, 对薄膜起到很好的保护作用.

本研究采用磁过滤脉冲真空弧等离子体反应沉积技术, 室温环境和氮气气氛中在 Si(100)、TA15 钛合金基体上制备 TiAlN 及其梯度复合薄膜.

1 薄膜制备工艺

薄膜制备装置原理如图 1 所示. 在真空条件下, 加在触发极和阴极之间的高压脉冲引发阴极和阳极之间

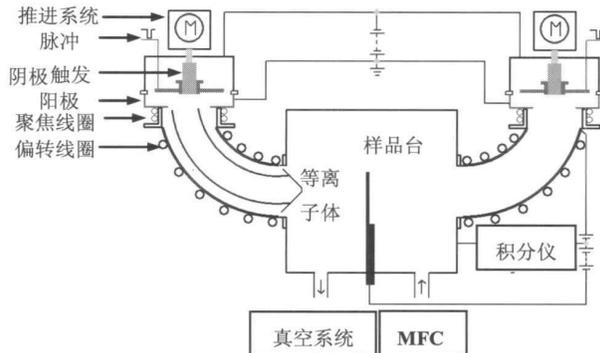


图 1 磁过滤脉冲真空弧等离子体沉积系统结构原理示意

的真空电弧放电. 由此产生的高温使阴极表面熔化并蒸发形成高压金属蒸汽. 在高金属蒸汽压和真空环境压力差的作用下, 大量包含阴极材料宏观颗粒、金属离子、原子以及电子等的粒子从阴极表面喷射而出. 经聚焦线圈聚焦和磁过滤管道过滤以后, 得到高纯度的金属等离子体束. 在氮气气氛环境中, 金属离子与氮离子反应, 在基体表面沉积得到金属氮化物薄膜. 本实验阴极材料选用钛铝合金(名义成分为 Ti47.5Al2.5V-1Cr). TA15 合金基体样品经水磨砂纸研磨、电解抛光. 工作室的本底真空约 $(3.0 \sim 3.5) \times 10^{-3}$ Pa. 在沉积前先在样品台上加 -3 kV 偏压, 用 Ti、Al 离子对基体表面进行轰击清洗. 沉积偏压为 -100 V, 高压触发

* 国家 973 计划课题资助项目(2010CB832905); 教育部重点科技资助项目(108124)

[†] 通信作者

收稿日期: 2010-03-30

脉冲频率为 25 Hz. 膜层厚度设计为 1.2 μm , 通过积分计数仪进行监测. 通过调整离子源的主弧电压, 使离子束流维持在 20.0 mA 左右. 在不同氮气气氛压下制备 TiAlN 薄膜. 通入氮气流量变化范围 0~20.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 通过质量流量计(MFC)进行控制, 薄膜制备时沉积室的工作压强为 $(0.3\sim 6.8)\times 10^{-2}$ Pa, 其他条件保持相同. 为增强薄膜与基底的结合强度, 在通入氮气之前预沉积 50 nm 厚的 TiAl 金属层.

利用 SEM(scanning electron microscope)、XRD(X-ray diffraction)、EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)和 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)等对 TiAlN 薄膜的微观组织结构及化学组分进行了测试和分析.

2 测试结果及分析

2.1 薄膜表面及截面 SEM 形貌观察 制备的 TiAlN 薄膜表面光滑平整, 呈棕褐色, 并且随氮气流量的增加, 薄膜颜色逐渐加深. 图 2 为 TA15 基体 TiAlN 薄膜的典型表面 SEM 形貌像. 可以看出, 薄膜表面清洁干净, 无明显大颗粒存在, 表面缺陷很少, 基底本身的原始形貌清晰可见. 基底表面的微坑是由于 TA15 合金不同相的腐蚀速度不同, 在电解抛光时所造成的. 可见通过磁过滤有效消除了大颗粒或液滴对薄膜结构的影响.

不同氮气流量下 Si 基体表面薄膜的典型截面 SEM 形貌如图 3a~e 所示. TiAl 合金薄膜为片层状结构, 片层厚度随薄膜生长逐渐增加. 引入氮气后, 薄膜转变为细小颗粒状组织. 当氮气流量达到 10.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 薄膜形成完整的平直柱状晶结构组织, 晶柱

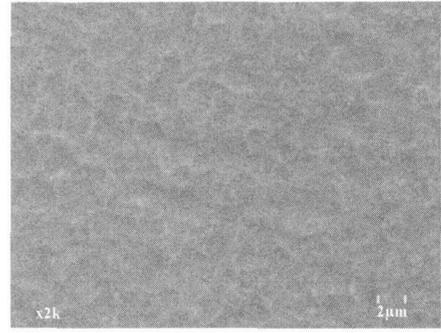
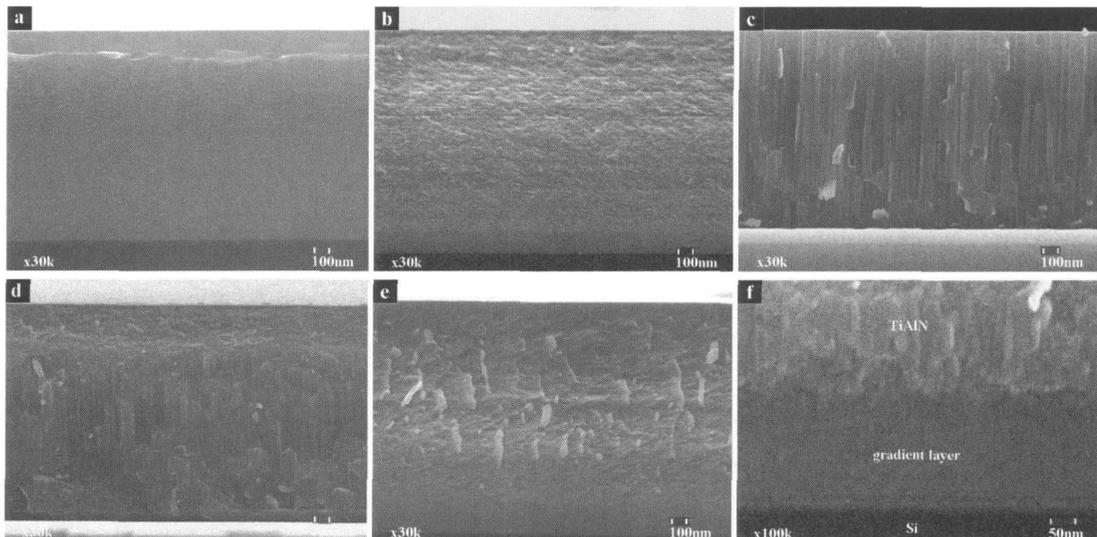


图 2 TiAlN 薄膜典型表面 SEM 形貌(TA15 基体)

较为粗大完整并贯穿整个涂层, 晶粒排列致密, 无明显孔洞. 随氮气流量的进一步增加, 柱状结构组织逐渐细化. 在沉积积分数相同的情况下, 由于碰撞作用和二次溅射效应^[16-18], 薄膜的厚度和生长速度随氮气流量的变化而变化, 如图 4 所示. 引入 5.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氮气, 薄膜生长速度急剧增加. 进一步增加氮气流量时, 薄膜的生长速度又降低. 当氮气流量为 12.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 薄膜的生长速度最低. 继续增大氮气流量, 薄膜生长速度又逐渐增加. TiAlN 薄膜的平均生长速度为 0.578~0.792 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

TiAlN 梯度复合薄膜的典型截面 SEM 形貌见图 3f(梯度层厚度为 200 nm). 梯度过渡层 (gradient layer, G.L.) 组织致密, 完整 TiAlN 膜层为柱状晶组织结构. TiAlN 膜层与梯度过渡层之间连续过渡, 呈犬牙交错状紧密结合.

2.2 薄膜相结构组成 薄膜的 XRD 谱如图 5(TA15 基体)所示. TiAl 合金薄膜只存在微弱的 TiAl(111)衍射峰, 峰形较宽. 氮气流量增加到 5.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时



a~e. 氮气流量依次增大, f. 梯度复合结构.

图 3 Si 基体表面薄膜的典型截面 SEM 形貌

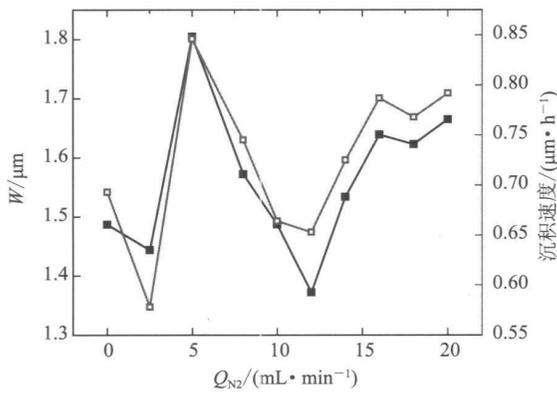


图 4 薄膜厚度及沉积速度随气体流量的变化

薄膜出现了明显的 TiAlN(220) 衍射峰, 同时存在非常微弱的(111)和(200)晶面衍射峰, 薄膜具有一定的(220)择优取向. 在氮气流量达 $8.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, TiAlN 薄膜的(111)衍射峰已经很强, (220)衍射峰也很明显, (222)衍射峰较弱, 薄膜择优生长从(220)取向转变为(111)取向. 进一步增大氮气流量, TiAlN 薄膜具有强烈的(111)择优取向衍射峰, (222)衍射峰较弱, (220)和(200)衍射峰完全消失. 所制备 TiAlN 薄膜为具有 NaCl 型面心立方结构的多晶薄膜.

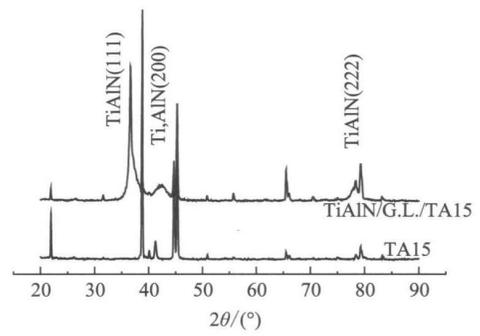


图 6 TA15 基体上 TiAlN 梯度复合涂层 XRD 谱

时, 膜层中氮的含量已经达到 50%. 进一步增加氮气流量, 薄膜中氮的含量趋于饱和, 不再明显增加, 相应 Ti 和 Al 的含量下降趋势逐渐趋缓. 完整 TiAlN 薄膜的 N 与金属原子的比例在 0.985~1.18 之间. 由于 Ti 和 Al 的熔点、饱和蒸汽压、离化率等的差异以及氮气的影响^[5], 当氮气流量比较低时, 薄膜中金属原子 Al:Ti 比(0.371) 低于阴极材料中的 Al:Ti(0.872); 但是当氮气流量达到 $8.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 薄膜中金属原子 Al:Ti 比(~ 0.865) 才接近阴极材料中的 Al:Ti(0.872).

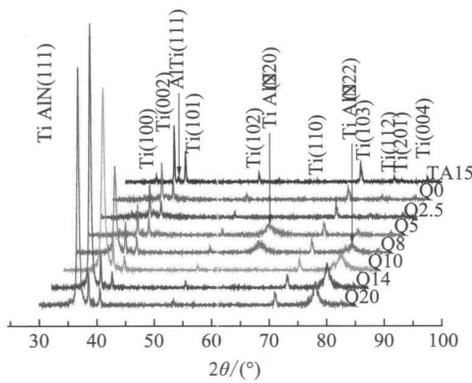


图 5 不同氮气流量下 TA15 基体上 TiAl 及 TiAlN 薄膜 XRD 谱

不同梯度过渡层厚度的 TiAlN 复合薄膜的 XRD 衍射谱基本相同, 典型 XRD 谱见图 6. 复合膜层具有强烈的(111)择优取向, 同时出现了较弱的(200)和(222)衍射峰. 膜层为多晶结构薄膜.

2.3 薄膜组分及表面化学组态 EDS 测试结果表明, 薄膜中的主要元素为 Ti、Al、N 以及少量的 V 和 Cr. 各组分原子百分含量随氮气流量的变化如图 7 所示. 阴极材料的成分为 Ti-44.9Al-2.68V-0.9Cr, 与名义成分相比 Al、Cr 偏略有低, V 略偏高. 薄膜中氮的含量随着通入氮气流量的增加而逐渐增加, 相应 Ti 和 Al 的含量逐渐下降. 当氮气流量超过 $8.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

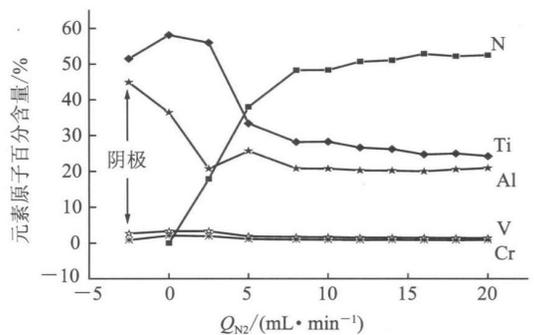


图 7 薄膜各组分元素原子百分含量随氮气流量的变化

结合 Ar 离子溅射采用 XPS 对氮气流量为 $12.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下制备的 TiAlN 薄膜表面及近表层的化学组态进行测试分析. 根据 SEM、XRD 及 EDS 分析结果可知, 该样品薄膜平均化学组分为 $(\text{Ti}_{0.566}, \text{Al}_{0.434})\text{N}_{1.08}$, 具有强烈(111)择优取向及完整的柱状晶组织结构, 结晶良好, 具有一定的代表性. XPS 扫描结果表明, 薄膜表层所含元素有 Ti、Al、V、N、O 以及 C 等(Cr 因含量很少, 能谱峰很不明显). 其中 Ti、Al、V 和 N 是预计成分, O 和 C 属于样品保存过程中暴露于大气所吸附的水分和有机污染物, 或者薄膜表面所形成的 Ti、Al 的氧化物或碳化物. 而且石墨态的 C 在 XPS 测试中不可避免地经常出现. 对 C1s、N1s、Ti2p

及 Al2p 轨道的 XPS 电子结合能谱进行高分辨扫描,并用 C1s 的 284.6eV 能谱对峰位进行校正.由于 V 和

Cr 含量很少,不预考虑.高分辨扫描谱的拟合分析如图 8 所示.

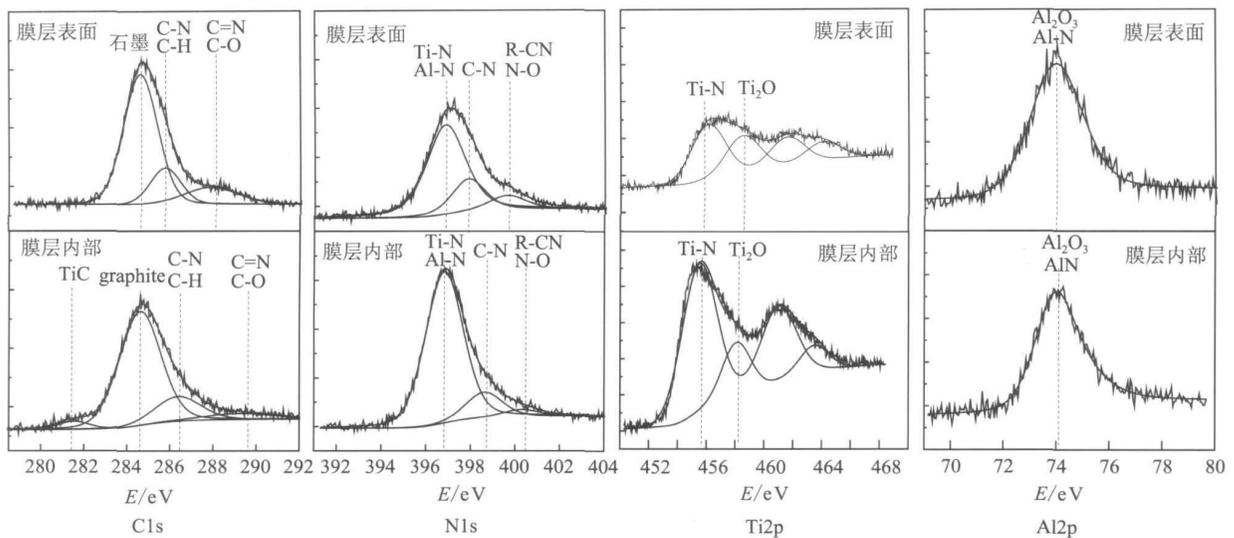


图 8 溅射前后薄膜的 C1s、N1s、Ti2p 和 Al2p XPS 高分辨扫描谱及其拟合结果

通过离子溅射以后, C1s 在 281.5 eV 位置出现了一小峰, 对应 TiC 或 AlC. 近表面的 TiC 和/或 AlC 可能是薄膜表面本身吸附的大量石墨态的 C 以及因 Ar 离子溅射作用从吸附的有机污染物中分解出的 C, 在 Ar 离子的轰击辅助作用下与 Ti、Al 结合所形成. N1s 谱结合能为 396.8~396.9 eV 属于 (Ti, Al)N, 更高结合能的 N1s 的谱峰对应于吸附的有机污染物及氮气等. Ti2p 谱的 Ti2p_{3/2} 结合能为 455.7 eV 和 458.1~458.2 eV, 分别属于 (Ti, Al)N 和 TiO₂. Al2p 峰位于 74.0 eV, 属于 AlN 和 Al₂O₃. 因二者对应的 Al2p 结合能十分接近, 因此较难区分. 经过溅射以后, Ti2p 能谱的强度和峰形均发生了非常明显的变化. 显然在最表面的 Ti 大部分被氧化, 从表到里氧化物含量降低.

根据灵敏度因子法计算得到溅射前后的 Ti、Al 原子比分别为 1:1.93 和 1:0.81, 明显薄膜表面富含 Al. 这有助于增强膜层的抗氧化能力^[1].

3 结论

利用磁过滤脉冲真空弧等离子的高纯度和高活性特性, 在室温条件氮气气氛下利用 TiAl 阴极材料可以直接制备组织均匀、性能良好的多元改性陶瓷薄膜. 所制备 TiAlN 薄膜表面光洁平整, 组织结构致密, 呈现完整的平直柱状晶结构. 复合膜层具有强烈的 (111) 择优取向, 当氮气流量达到 8.0 mL·min⁻¹ 时, 薄膜中金属原子 Al:Ti 比 (~0.865) 才接近阴极材料中的 Al:Ti (0.872). 薄膜生长速度随着氮气流量的变化呈现交变

变化状态. 在基体上引入中间梯度过渡层同时可以获得结构完善的 TiAlN 陶瓷薄膜.

4 参考文献

- [1] Nose M, Nagae T, Yokota M, et al. Electrical and colorimetric properties of TiN thin films prepared by DC reactive sputtering in a facing targets sputtering (FTS) system[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119: 296
- [2] Nikiforov S A, Urm K W, Kim G H, et al. Preparation and characterization of TiN coatings produced by combination of PI3D and ICP assisted magnetron PVD [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 171: 106
- [3] Hainsworth S V, Soh W C. The effect of the substrate on the mechanical properties of TiN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163/164: 515
- [4] Dobrzanski L A, Adamiak M. Structure and properties of the TiN and Ti(C, N) coatings deposited in the PVD process on high speed steels [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 133: 50
- [5] Yin Y, Hang L, Zhang S, et al. Thermal oxidation properties of titanium nitride and titanium aluminum nitride materials: a perspective for high temperature air-stable solar selective absorber applications[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 2829
- [6] 丁晖, 刘颂, 陈可伟. (Ti, Al)N 镀层的结构及氧化行为 [J]. 沈阳工业大学学报, 2001, 23(1): 4
- [7] Uglov V V, Anishchik V M, Khodasevich V V, et al. Structural characterization and mechanical properties of Ti-Zr-N coatings deposited by vacuum arc [J]. Surface

- and Coatings Technology, 2004, 519-525: 180
- [8] Ward L P, Stratford K N, Subramanian C, et al. Observations on the structure, hardness and adhesion properties of a selection of multicomponent refractory element nitride coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1996, 56: 375
- [9] Sung Ryong Choi, Ir Wook Park, Sang Ho Kim, et al. Effects of bias voltage and temperature on mechanical properties of TiSiN coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques[J]. Thin Solid Films, 2004, 447/448: 371
- [10] 杨世伟,王福会,常铁军,等. (Ti, Al)N 梯度涂层高温氧化表面形貌分析[J]. 材料热处理学报, 2003, 24(4): 63
- [11] 陈利,吴恩熙,尹飞,等. (Ti, Al)N 涂层的微观组织和性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 279
- [12] Akiharu Morimoto, Hideki Shigeno, Shinya Morita, et al. Effect of nitrogen gas on preparation of TiAlN thin films by pulsed laser ablation [J]. Applied Surface Science, 1998, 127-129: 994
- [13] Bujak J, Walkowicz J, Kusin J, et al. Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti, Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180-181: 150
- [14] PalDey S, Deevi S C. Properties of single layer and gradient (Ti, Al)N coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 361: 1
- [15] Vlasvelda A C, Harris S G, Doyle E D, et al. Characterisation and performance of partially filtered arc TiAlN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149: 217
- [16] Kale A N, Ravindranath K, Kothari D C, et al. Tribological properties of (Ti, Al)N coatings deposited at different bias voltages using the cathodic arc techniques [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 145: 60
- [17] Cheng Y H, Tay B K, Lau S P, et al. Influence of substrate bias on the microstructure and internal stress in Cu films deposited by filtered cathodic vacuum arc [J]. J Vac Sci Technol A, 2001, 19: 736
- [18] Fuks Rabinovich G S. Structural and properties features of combined coatings for cutting tools [J]. Friction Wear, 1994, 15: 995

TEXTURE AND PROPERTIES OF TiAlN GRADIENT FILMS FABRICATED BY MAGNETRON FILTERED, PULSED VACUUM ARC, PLASMA REACTIVE DEPOSITION

LIANG Changlin CHENG Guoan ZHENG Ruiting HAN Dongyan

(Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract TiAlN gradient layer films were fabricated on titanium alloy and Si wafers, under magnetron filtered, pulsed vacuum arc, plasma reactive deposition, at ambient temperature and in a nitrogen atmosphere. The microstructure, texture and composition of deposited films were observed and analyzed using SEM, XRD, EDS and XPS.

Key words TiAlN films, gradient layer, titanium alloy, microstructure